N° d'Enregistrement
au C.N.R.S.
A O 9099

articles recouvrant

en tout la

THÈSE

présentée à

l'Université de PARIS VI

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Etienne BOURSEY

Sujet de la THÈSE : *ABSORPTION OPTIQUE JUSQU'A 400 Å DE SOLIDES MOLECULAIRES ET IONIQUES A BASSE TEMPERATURE .*

Soutenue le 19 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

Mme	L. COUTURE	*PRESIDENT*
Mr.	M. BALKANSKI	*EXAMINATEURS*
Mr.	K. DRESSLER	
Mr.	S. LEACH	
Mr.	B. VODAR	

PARIS 1973

N° d'Enregistrement
au C.N.R.S.
A O 9099

articles recouvrant

en tout la

THÈSE

présentée à

l'Université de PARIS VI

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Etienne BOURSEY

Sujet de la THÈSE : *ABSORPTION OPTIQUE JUSQU'A 400 Å DE SOLIDES MOLECULAIRES ET IONIQUES A BASSE TEMPERATURE .*

Soutenue le 19 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

Mme	L. COUTURE	*PRESIDENT*
Mr.	M. BALKANSKI	*EXAMINATEURS*
Mr.	K. DRESSLER	
Mr.	S. LEACH	
Mr.	B. VODAR	

PARIS 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISPOSITIF A DEUX FAISCEAUX POUR ÉTUDES D'ABSORPTION DE GAZ CONDENSÉS DANS LA RÉGION 2 000 Å-500 Å (*)

par E. BOURSEY, J.-Y. RONCIN, H. DAMANY et N. DAMANY

Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., 92, Bellevue, France

(*Reçu le 13 novembre 1970*)

Résumé. — On décrit un dispositif à deux faisceaux pour études d'absorption optique jusqu'à 500 Å de gaz condensés. La source est une étincelle initiée sous vide et l'échantillon est déposé sur un substrat fluorescent. Le fonctionnement de l'électronique de détection est décrit en détail. Les performances de l'instrument sont illustrées par deux exemples.

Abstract. — A double beam monochromator for optical absorption studies of condensed gases down to 500 Å is described. The source is a triggered vacuum spark and the sample is deposited on to a cooled fluorescent substrate. The electronic detection device is described in detail. The performance of the instrument is illustrated by two examples.

I **Introduction.** — L'étude des spectres d'absorption de gaz condensés dans l'ultraviolet lointain en dessous de 900 Å n'avait jamais pu être réalisée jusqu'à présent pour diverses raisons techniques qui peuvent être rappelées comme suit.

Dans la méthode spectrographique classique, on condense le jet gazeux sur un substrat refroidi placé entre la source de lumière et le spectrographe. On analyse la lumière transmise par l'ensemble de l'échantillon et du substrat ; la transparence du substrat limite par conséquent le domaine spectral à la région de Schumann [1]. En effet, le fluorure de lithium, qui est le matériau le plus transparent sous une épaisseur de quelques millimètres, absorbe complètement au-dessous de 1 050 Å.

Baldini avait pu s'affranchir de cette limitation en condensant les gaz directement sur une substance fluorescente, convertissant ainsi le rayonnement ultraviolet immédiatement après traversée de l'absorbant [2]. Ceci exige l'emploi d'un monochromateur et d'un dispositif de réception photoélectrique. Toutefois, Baldini utilisait une lampe à hydrogène sans fenêtre, dont le spectre de raies ne descend pas en dessous de 900 Å. En outre, sans un pompage différentiel énergique, on ne peut guère éviter qu'une partie de l'hydrogène de la source aille se condenser sur l'échantillon, lorsque celui-ci est refroidi à la température de l'hélium liquide. Or l'absorption de l'hydrogène moléculaire solide débute vers 1 100 Å et présente un maximum vers 940 Å [3].

Nous avons repris la même technique, mais avec une source déjà utilisée au Laboratoire pour des études analogues dans la région de Schumann [1], [4]. Cette source fonctionnant sous un vide de 10^{-6} torr, les risques de condensation parasite sont éliminés ; d'autre part, elle fournit un spectre continu depuis l'infra-rouge jusqu'aux rayons X mous [5]. Ceci permet d'une part de ne pas laisser échapper des structures d'absorption, d'autre part d'éliminer l'imprécision sur le pointé des profils et celle liée à l'utilisation d'une source de raies pour des mesures d'absorption. Toutefois, son adaptation au balayage du monochromateur et à la réception photoélectrique posait des problèmes délicats.

II. **Dispositif expérimental.** — 1. MONTAGE OPTIQUE (Fig. 1). — Le monochromateur a été réalisé au Laboratoire, selon un modèle décrit antérieurement [6], [7]. Il est équipé d'un réseau concave de 1 m de rayon de courbure, à 1 200 traits par millimètre, recouvert de platine et qui donne un maximum d'intensité vers 810 Å, la résolution maximale atteignant 0,5 Å.

La source d'étincelles fonctionne sous vide et comporte trois électrodes, l'une des électrodes servant au déclenchement de l'étincelle principale ; l'anode qui émet le spectre continu est en uranium. L'échauffement de l'anode entraîne une vaporisation importante de métal et il n'est donc pas possible de placer la source juste devant l'appareil dispersif sous peine de voir la fente d'entrée et le réseau se recouvrir d'un dépôt d'uranium. L'emploi d'un miroir torique permet à la fois de concentrer la lumière et de pallier cet inconvénient.

Pour bénéficier d'un meilleur pouvoir réflecteur aux courtes longueurs d'ondes, ce miroir a été choisi

(*) Ce travail a été effectué en partie grâce au concours de U. S. Army European Research Office, Contrat numéro DA/A 3769 C 0756.

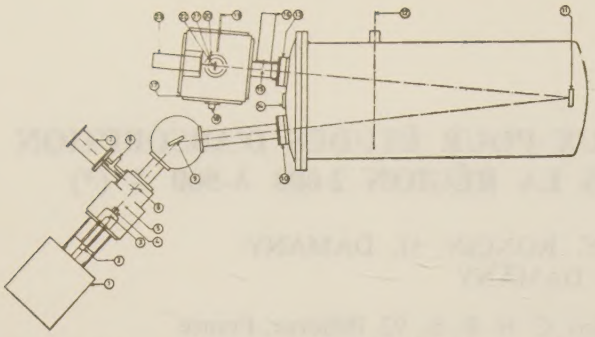


FIG. 1. — Schéma de l'appareil. 1. Capacité 0,05 µF. — 2. Amenée de haute-tension et liaison avec l'électrode. — 3. Electrode d'uranium. — 4. Initiateur. — 5. Grille polarisée. — 6. Miroir escamotable. — 7. Lampe à gaz sans fenêtre. — 8. Pompage différentiel. — 9. Miroir torique. — 10. Ensemble fente-vanne d'entrée du monochromateur. — 11. Réseau. — 12. Passage de la transmission pour la rotation et le déplacement du réseau. — 13. Ensemble fente-vanne de sortie du monochromateur. — 14. Passage pour les sécurités et le contrôle de la rotation de la vis. — 15. Grille séparatrice recouverte de platine. — 16. Photomultiplicateur de référence. — 17. Enceinte du cryostat. — 18. Mesure du vide extérieur au cryostat par une jauge, au niveau de l'échantillon. — 19. Ejecteur de gaz. — 20. Ecran à azote liquide. — 21. Récipient à hélium liquide. — 22. Fenêtre de saphir recouverte de salicylate de sodium. — 23. Photomultiplicateur de mesure.

pour travailler sous une incidence oblique de 69° 30′. Les rayons de courbure sont $R_1 = 0{,}124$ m et $R_2 = 0{,}997$ m. On a choisi les distances objet-centre du miroir et image-centre du miroir, respectivement de 0,30 m et 0,38 m, de façon à mieux couvrir le réseau dans le sens vertical. Trois paramètres de rotation permettent de régler le miroir torique comme dans le montage d'un réseau. La réalisation mécanique du support est telle que ces trois directions soient orthogonales et concourantes. Ainsi les paramètres de réglage n'interagissent pas.

L'intensité lumineuse émise par la source n'étant reproductible qu'à ± 10 % d'une étincelle à l'autre, nous avons été amenés à construire un appareil fournissant un faisceau de référence. La séparation des faisceaux est assurée comme dans un spectrophotomètre construit antérieurement au Laboratoire [8]. Le séparateur de faisceau est placé directement après la fente de sortie du monochromateur : il est constitué par une grille à maille carrée dont la trame a une surface plane dirigée du côté de la lumière incidente et inclinée à 45° par rapport à l'axe optique. La grille réalisée en nickel par microformage, a été recouverte de platine pour améliorer son pouvoir réflecteur en dessous de 1 000 Å.

Le cryostat (CODERG) est monté dans une enceinte placée derrière le séparateur de faisceau : sa capacité est de 1 l de réfrigérant. Le substrat est un disque en saphir serré par l'intermédiaire d'un joint d'indium sur le porte-échantillon en cuivre solidaire du vase à hélium liquide. Le disque a été préalablement recouvert de salicylate de sodium utilisé comme substance fluorescente. Ce montage a permis en particulier de condenser le gaz le plus difficile à solidifier, le néon, sans pomper au-dessus de l'hélium liquide. Pour que les dépôts s'effectuent dans des conditions satisfaisantes nous avons cherché à réaliser des couches fluorescentes aussi uniformes que possible. Le terphényl, que l'on dépose par évaporation sous vide, permet d'obtenir un support très uniforme, mais présente l'inconvénient de se sublimer sous un vide de 10^{-7} torr : nous avons effectivement constaté que la couche se craquèle dans le vide du cryostat. Quant au coronène, la rareté de ce produit en prohibe l'utilisation courante [9]. Après divers essais, les meilleurs résultats ont été obtenus en déposant une goutte d'une solution de salicylate de sodium, dissous dans de l'acétone ou de l'alcool méthylique, sur le substrat chaud et en laissant évaporer.

Nous avons modifié le cryostat modèle standard de telle sorte qu'il puisse tourner autour d'un axe vertical, afin d'amener la fenêtre froide en face de l'éjecteur de gaz. Dans ces conditions, il est impossible d'approcher le photomultiplicateur de mesure très près de l'échantillon et pour limiter les pertes de lumière, nous avons fixé derrière la fenêtre de saphir une fibre optique de même diamètre, de transmission 99 %, dont la face arrière s'approche à 3 cm de la photocathode du photomultiplicateur.

2. POMPAGE DE L'APPAREIL. — Pour travailler à basse température, il a fallu éliminer toute condensation parasite sur la fenêtre du cryostat (essentiellement vapeur d'eau de dégazage et huile rétrodiffusée par les pompes), aussi avons-nous pris des précautions pour que le vide soit aussi propre que possible avec les moyens dont nous disposions. L'appareil a été réalisé dans sa majeure partie en acier inoxydable, et parfois en duralumin, l'étanchéité étant assurée par des joints en viton non graissés. Chaque partie de l'appareil : chambre à étincelles, monochromateur, cryostat, est évacuée à l'aide d'une pompe à diffusion épaulée par un pompage mécanique. En plus des pièges classiques à azote liquide, nous avons adjoint des baffles à chevrons refroidis au fréon. Chaque pompe mécanique est en outre équipée d'un piège à tamis moléculaire. Ceci permet d'atteindre un vide meilleur que 5×10^{-7} torr dans le monochromateur, et 5×10^{-8} torr à l'extérieur du cryostat quand la garde d'azote liquide est remplie. Nous avons vérifié qu'aucune structure d'absorption n'est détectable tant qu'aucun gaz n'a été envoyé dans l'enceinte.

3. RÉCEPTION PHOTOÉLECTRIQUE. — L'analyse de la lumière issue du monochromateur est faite par deux photomultiplicateurs EMI 6255 S, câblés pour mesure en impulsions, avec une résistance de charge de 10^4 Ω ; la tension appliquée ne dépasse pas 1 200 V [10]. Le rythme lent de la source (5 à 10 étincelles par seconde, au plus) s'adapte mal aux amplificateurs synchrones ou aux amplificateurs intégrateurs à porte. Pour cette raison, nous avons choisi de traiter les impulsions électriques issues des photomultiplicateurs par une conversion analogique → digital → analogique, ce qui permet plus de souplesse dans l'exploitation des résultats.

L'électronique de détection est composée d'un ensemble de tiroirs CRC (Fig. 2). Les deux impulsions, voie directe (*a*), et voie de référence (*b*), sont envoyées sur deux convertisseurs amplitude-temps MCA-10, donnant 1 000 points de mesure sur 4 V d'amplitude de

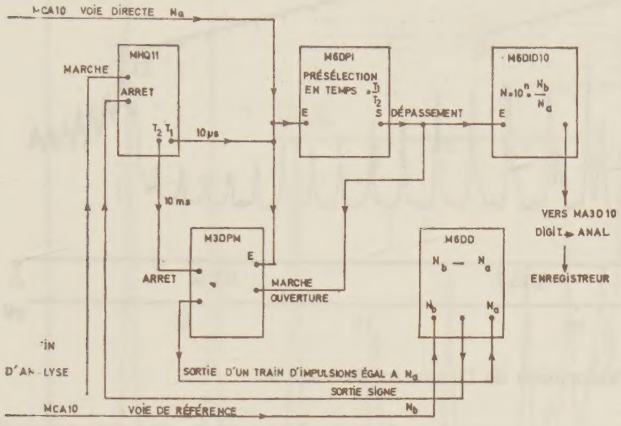


FIG. 2. — Schéma de l'électronique de détection $\left(\text{Dans M6DID 10 lire } 10^N \times \frac{N_b}{N_a}\right)$.

crête. On a alors deux trains d'impulsions N_a et N_b à la sortie des codeurs. L'opération N_b/N_a (ou $N_b = xN_a + \varepsilon$) est réalisée à l'aide d'une échelle comptante-décomptante : ceci revient à compter le nombre x de fois qu'il aura fallu soustraire N_a de N_b pour obtenir un changement de signe de la différence $N_b - xN_a$ dans l'échelle décomptante M6DD. Pour soustraire N_a de N_b dans l'échelle comptante-décomptante, il faut avoir le moyen de créer successivement des nombres d'impulsions multiples croissants de N_a. On utilise pour cela une horloge à quartz MHQ et une échelle à présélection M6DPI. Le début de l'opération est commandé par le signal de fin d'analyse délivré par le codeur MCA 10 associé à la voie de référence. On a alors N_a impulsions stockées dans M6DPI. Le signal de fin d'analyse déclenche l'horloge MHQ : sa sortie 10 µs complète l'échelle M6DPI à sa capacité fixée à 10^3 (voir Fig. 2) par exemple. Le signal de dépassement envoyé par cette échelle ouvre alors la porte de M3DPM qui dirige les impulsions excédentaires vers l'échelle décomptante M6DD. Cette porte, dont la fermeture est commandée par la sortie 10 ms de l'horloge, ne restera ouverte que 10 ms. Au temps 0 + 10 ms, 10^3 impulsions seront sorties de l'horloge : $10^3 - N_a$ vers M6DPI donc N_a vers M6DD. L'échelle M6DPI, qui était saturée, s'est remise à zéro et a compté les N_a impulsions simultanément avec l'échelle M6DD. On réalise cette opération x fois. A chaque dépassement dans M6DPI on sort une impulsion comptée dans l'échelle M6DID 10 qui donnera le résultat final. Cette opération se poursuit jusqu'à ce que la différence soit négative dans l'échelle décomptante ; à cet instant la sortie « signe » arrête le processus. Le signal de début d'analyse délivré par le codeur pour l'impulsion suivante remet à zéro les échelles. Afin d'avoir plus de précision sur le quotient, on dispose en fait du résultat $10^N(N_b/N_a)$, 10^N étant affiché sur l'échelle M3DPM. Ainsi, au lieu de laisser passer toutes les impulsions N_a, on n'en laissera passer qu'une sur 10^N vers l'échelle décomptante. Il faudra réaliser 10^N fois plus de commutations pour obtenir le changement de signe dans l'échelle décomptante, donc pour obtenir le résultat qui sera affiché multiplié par 10^N. Les durées d'opérations sont de quelques centièmes de seconde, ce qui est suffisant puisque la fréquence des impulsions lumineuses n'est que de quelques coups par seconde. Le quotient est ensuite reconverti par un convertisseur digital → analogique en une tension analogique qui est appliquée à l'entrée d'un enregistreur potentiométrique. On obtient ainsi le rapport de l'intensité I_b du flux lumineux réfléchi par la grille sur la voie de référence à l'intensité I_a du flux lumineux qui traverse l'absorbant. Dans le cas présent, l'enregistreur indique le rapport $10(I_b/I_a)$ ou $100(I_b/I_a)$. On peut éventuellement intégrer ce rapport sur plusieurs étincelles consécutives. Le schéma opérationnel résume le déroulement des opérations.

TABLEAU OPÉRATIONNEL

DIMENSION N_b, N_a (1 000).

CAPACITE d'échelle M6DPI (1 000).

PM (direct) et PM (référence) envoient deux signaux aux MCA 10.

MCA 10 (réf.) envoie N_b dans M6DD.

MCA 10 (direct) envoie N_a dans M6DPI.

J = ENTIER $\geqslant 10\, N_b/N_a$.

→EFFECTUER UN CYCLE EN VARIANT x DE 1 à J, avec un pas de 1.

MCA 10 (réf.) déclenche MHQ.

MHQ envoie 1 000 impulsions dans M6DPI.

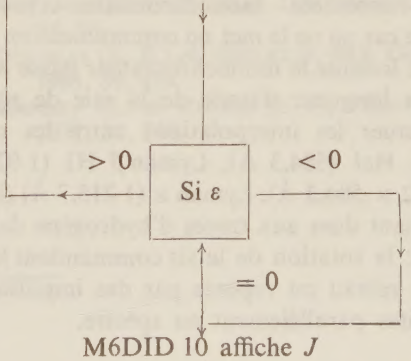
Quand M6DPI, qui contenait N_a, est saturé à 1 000, M6DPI ouvre M3DPM.

MHQ envoie les N_a impulsions, excédentaires, à la fois dans M6DPI et M3DPM.

M6DPI envoie 1 impulsion dans M6DID 10.

M3DPM envoie $N_a/10$ dans M6DD.

M6DD effectue $N_b - N_a/10 = \varepsilon$.



M6DID 10 affiche J

MA3D 10 transforme J en analogique.

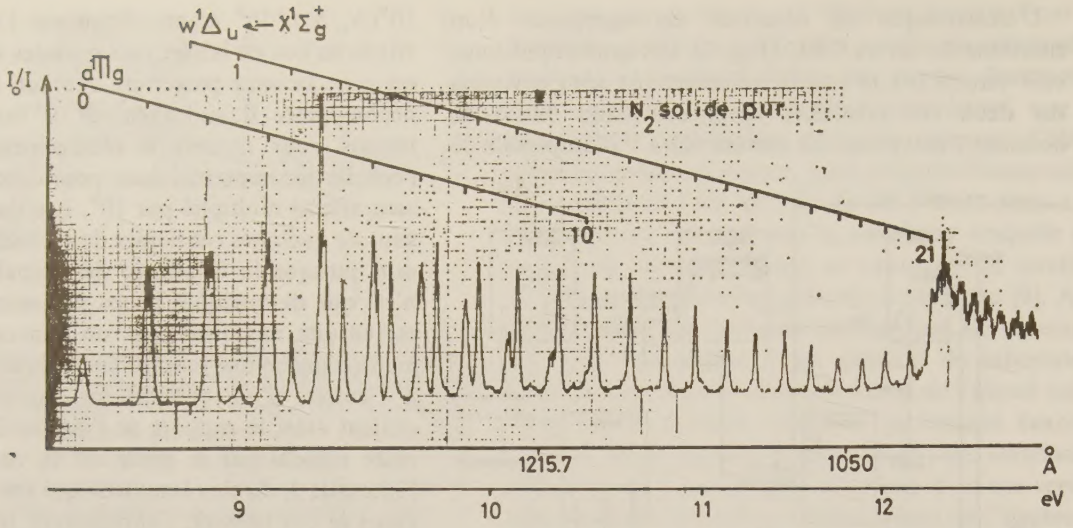


FIG. 3. — Spectre d'absorption de l'azote solide à 4,2 K.

tions décrites précédemment sous une forme voisine de celle d'un organigramme.

4. ETALONNAGE EN LONGUEUR D'ONDE DU SPECTROMÈTRE. — La source d'étincelles émet, selon la tension V appliquée aux bornes de la capacité, soit un spectre continu ($V \geqslant 20$ kV) soit un spectre riche en raies ($V \leqslant 15$ kV). La détection en double faisceau ne permet évidemment pas de distinguer une raie du continu puisque le rapport est toujours le même en l'absence d'absorbant. Par ailleurs, si on utilise une seule voie de mesure, l'étincelle n'est pas assez reproductible pour identifier avec certitude les raies qui sont, en outre, très nombreuses et peu connues dans le spectre de l'uranium. On a donc utilisé une source auxiliaire à circulation d'hélium fournissant des raies dont les longueurs d'onde encadrent la région spectrale étudiée. Pour cela, nous avons monté sur le bloc source, un miroir escamotable qui permet de focaliser sur la fente d'entrée la lumière émise par cette lampe sans fenêtre. Le signal du faisceau de référence est alors envoyé sur un amplificateur à courant continu relié à l'enregistreur. L'utilisation de cette voie permet d'obtenir des raies de référence même à des longueurs d'onde pour lesquelles le dépôt solide absorbe complètement sur la voie directe. L'emploi de l'hélium évite les condensations parasites et, de toutes manières, la perturbation du vide de l'ensemble monochromateur-cryostat est négligeable car on ne le met en communication avec la source que lorsque le monochromateur passe au voisinage de la longueur d'onde de la raie de référence. Pour effectuer les interpolations entre les raies de référence : HeI (584,3 Å), Lyman β HI (1 025,7 Å), 2 × HeI (2 × 584,3 Å), Lyman α (1 215,7 Å) (les raies L_β et L_α étant dues aux traces d'hydrogène dans l'hélium) [11] ; la rotation de la vis commandant le déplacement du réseau est repérée par des impulsions qui sont inscrites parallèlement au spectre.

III. **Résultats.** — Nous évoquerons ici quelques exemples des performances de cet appareil : tout d'abord le spectre du néon solide au voisinage du doublet de résonance, qui a été publié par ailleurs [12], ensuite celui de l'azote solide pur et celui d'un gaz : l'ammoniac, cette dernière étude ayant été faite après adjonction d'une cuve à fenêtre de fluorure de lithium. (Pour des études de gaz dans certaines régions en dessous de 1 050 Å, on peut envisager d'utiliser une fenêtre de collodion supporté.)

AZOTE SOLIDE PUR. — L'azote illustre particulièrement bien l'intérêt de la méthode puisque celle-ci a permis d'observer 4 termes supplémentaires de la transition $w\ ^1\Delta_u \leftarrow X\ ^1\Sigma_g^+$. Par la méthode spectrographique cette transition, renforcée dans le solide, avait pu être observée jusqu'au terme $v' = 17$, la limitation venant de l'emploi du fluorure de lithium [13]. La figure 3 et le tableau 1 montrent que, par la méthode décrite, nous avons pu pointer les termes jusqu'à $v' = 21$. Le tableau I donne les positions ν', les écarts vibrationnels $\nu'_i - \nu'_j$. (Cette progression n'a pu être analysée dans le gaz que jusqu'à $v' = 11$ du fait de sa très faible intensité dans le gaz aussi avons nous calculé la position des termes suivants à l'aide de la formule

TABLEAU I

$w\ ^1\Delta_u \leftarrow X\ ^1\Sigma_g^+$

	N_2 gaz		N_2 solide	
$v'' = 0$				
v'	$\nu_{(cm^{-1})}$	$\nu_i - \nu_j$	$\nu'_{(cm^{-1})}$	$\nu_i - \nu'_j$
—	—	—	—	—
12	88 637		88 253	
13	89 894	1 257	89 574	1 321
14	91 128	1 234	90 769	1 195
15	92 338	1 210	92 005	1 236
16	93 525	1 187	93 197	1 192
17	94 689	1 164	94 120	1 123
18	95 829	1 140	95 538	1 118
19	96 947	1 118	96 684	1 146
20	98 041	1 094	97 867	1 183
21	99 112	1 071	99 020	1 153

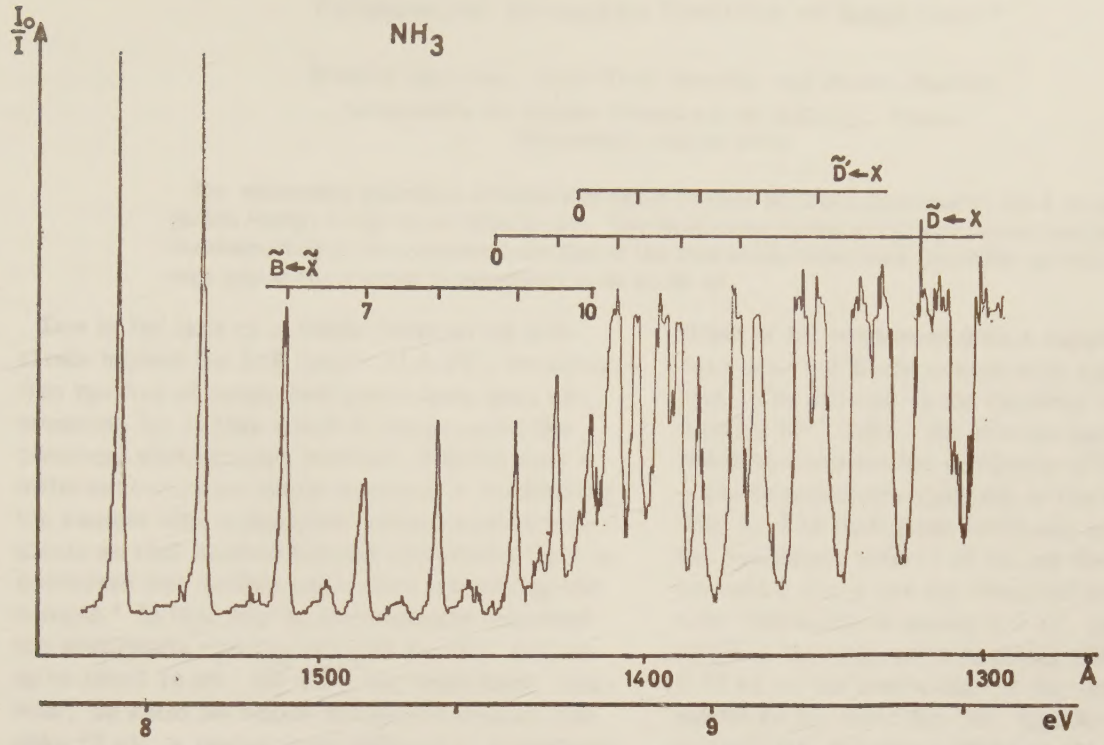


FIG. 4. — Spectre d'absorption de l'ammoniac dans la région de Schumann. Attributions d'après [15], [16], [17].

établie par Tanaka et al.) [14]. L'analyse plus bas que 1 000 Å du spectre de N_2 solide, pur et en matrice de néon, à fait l'objet d'une publication séparée [18].

AMMONIAC. — La figure 4 montre le spectre d'absorption du gaz sous une pression de 1 torr (longueur de cuve 6 cm) dans la région de Schumann.

Remerciements. — Nous tenons à remercier tout particulièrement M. Deglaves, ingénieur à la Compagnie CRC, à qui nous devons l'étude de la partie « division » de l'électronique de détection, ainsi que M. J. Depraetère qui a effectué le montage et le réglage mécanique du monochromateur.

Bibliographie

[1] RONCIN (J.-Y.), DAMANY (N.) et ROMAND (J.), *J. Molecular Spectr.*, 1967, **22**, 154.
[2] BALDINI (G.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 1562.
[3] BALDINI (G.), *Jap. in J. Appl. Phys.*, 1965, **4**, suppl. 613.
[4] BOURSEY (E.), RONCIN (J.-Y.) et DAMANY (N.), *Chem. Phys. Letters*, 1970, **5**, 584.
[5] DAMANY (H.), RONCIN (J.-Y.) et DAMANY (N.), *Appl. Optics*, 1966, **5**, 297.
[6] ROBIN-SALOMOND, *Rev. Opt.*, 1954, **33**, 193.
[7] ROMAND (J.) et VODAR (B.), *Rev. Opt.*, 1960, **39**, 168.
[8] CASTEX (M. C.), MONLOUIS (P.) et ROMAND (J.), *Rev. Phys. Appl.*, 1968, **3**, 175.
[9] INOKUCHI (H.), HARADA (Y.) et KONDON (T.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1964, **54**, 842.
[10] MICHELS (D. J.) et HUNTER (W. R.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1967, **6**, 385.
[11] SAMSON (J. A. R.), Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy, 1967, John Wiley and Sons, Inc.
[12] BOURSEY (E.), RONCIN (J.-Y.) et DAMANY (H.), *Phys. Rev. Letters*, 1970, **25**, 1279.
[13] RONCIN (J.-Y.) et DAMANY (N.), *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1965, **260**, 6069.
[14] TANAKA (Y.), OGAWA (M.) et JURSA (A. S.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 3690.
[15] WALSH (A. D.) et WARSHOP (P. A.), *Trans. Farad. Soc.* 1961, **57**, 345.
[16] WATANABE (K.) et SOOD (S. D.), *Science of Light*, 1675, **14**, 36.
[17] DOUGLAS (A. E.) et HOLLAS (J.-M.), *Canad. J. Phys.* 1961, **39**, 479.
[18] BOURSEY (E.) et RONCIN (J.-Y), *Phys. Rev. Letters*, 1971, **26**, 308.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543927_0006

Fundamental Absorption Spectrum of Solid Neon*

Etienne Boursey, Jean-Yves Roncin, and Henri Damany
Laboratoire des Hautes Pressions, 92 Bellevue, France
(Received 3 August 1970)

The absorption spectrum of solid thin films of neon has been recorded at 4.2 K in the photon energy range from 15 to 25 eV. The first three terms of the hydrogenic series, corresponding to the resonance doublet of the free atom, have been identified and the energy gap at the Γ point is calculated to be 21.42 eV.

Due to the lack of suitable transparent substrate beyond the LiF cutoff (11.8 eV), no absorption spectra of condensed gases have been obtained so far in this spectral range using the classical photographic method. Baldini used a different technique which consists in condensing the sample onto a phosphor-coated cooled substrate so that monochromatic ultraviolet light is converted into visible light after traversing the sample.[1] In this way he successfully recorded the absorption spectra of solid Xe, Kr, and Ar up to about 14 eV. No work has been done, however, on solid Ne whose resonance doublet lies near 17 eV, a region most difficult to investigate.

The limiting factor in Baldini's experiments was the source, a hydrogen discharge which does not emit beyond 14 eV. Moreover, the use of a windowless discharge requires powerful differential pumping without which the hydrogen, flowing from the source and condensing on the sample, gives rise to a parasitic absorption whose maximum falls near 11 eV.[2] Measurements above this value are therefore difficult when the sample is held at liquid-He temperature. To improve Baldini's technique we have made use of a triggered vacuum spark source[3] already extensively used for absorption studies of molecular solids by the conventional photographic method in the more accessible Schumann region.[4] As this source operates in a good vacuum (typically 10^{-6} Torr), no parasitic condensation can occur from that part of the instrument. Also, as the source emits, either a many-line or a continuous spectrum according to the operating conditions, all the way down to the soft x-ray region, there is no limitation in energy other than that imposed by the monochromator itself.

We had to overcome the problem of adapting a low-repetitive-rhythm pulsed light source to the photoelectric detection and to the scanning of a monochromator. The apparatus along with the electronic detection device will be described in detail elsewhere. We intend to report here only the results we have obtained with solid thin films of Ne condensed onto a sapphire substrate held near 4.2 K and coated with sodium salicylate. The vacuum in the cryostat chamber was usually 10^{-7} Torr. No attempt has yet been made to measure the thickness of the layers.

Three peaks are apparent in the spectrum of Fig. 1. The first peak obviously corresponds to the resonance doublet of Ne but the two components $\frac{3}{2}$ and $\frac{1}{2}$ are not resolved because of the total bandwidth of nearly 0.5 eV, large with respect to the spin-orbit splitting which is only 0.18 eV in the free atom. If the same Wannier model as for solid Xe, Kr, and Ar is applicable to solid Ne, the three peaks would constitute the exciton series from the valence band at Γ_{15} leading to the conduction band at Γ_1. The energies of the three peaks (Fig. 1) actually fit into a Rydberg series $E = E_G - G/n^2$, where E is the peak energy, E_G the energy gap at the Γ point of the Brillouin zone, G the binding energy of the exciton, and n the quantum number. As the position of the first peak usually deviates from the theoretical value due to the small exciton

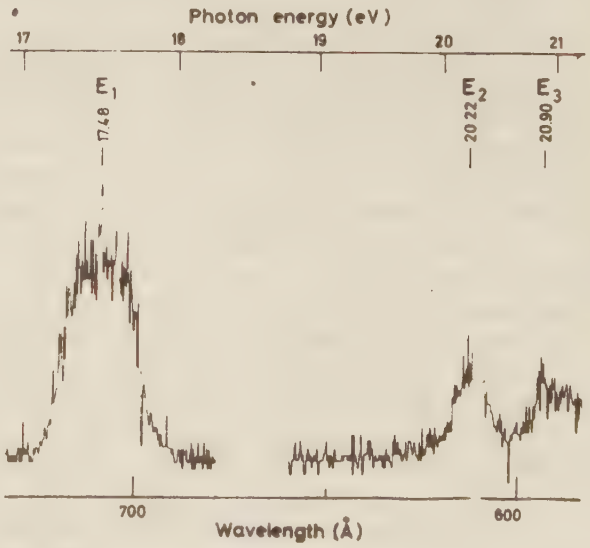


FIG. 1. Recording of the absorption spectrum of solid neon near 4.2 K. The peaks E_2 and E_3 correspond to a larger thickness of the layer than E_1.

Table I. Energy gap E_G and binding energy G of solid rare gases.

	E_G (eV)		G (eV)	
	$\Gamma(\frac{3}{2})$	$\Gamma(\frac{1}{2})$	$\Gamma(\frac{3}{2})$	$\Gamma(\frac{1}{2})$
Xe[a]	9.28		0.86	
Kr[a]	11.67	12.33	1.73	1.52
Ar[b]	14.16	14.25	2.30	2.06
Ne[c]	21.42		4.89	

[a]Ref. 3. [b]Ref. 5. [c]This work.

radius, E_G and G are evaluated by putting successively E_2 and E_3 in the above Rydberg equation in order to obtain $E_0 = 21.42$ eV and $G = 4.89$ eV. From the density (1.507) of solid neon near 4.2 K[5] and the polarizability of neon (0.392),[6] a tentative value of the dielectric constant ϵ can be obtained by using the Clausius-Mosotti relation.[1] We find $\epsilon \sim 1.239$. Then a rough estimate of the first exciton radius is 1.47 A which is smaller than 1.575 Å, half the interatomic distance,[7] contrary to the case of other solid rare gases.[1] This explains the fact that the difference between the experimental value $E_1 = 17.48$ eV and the value 16.54 eV calculated from the Rydberg equation is somewhat larger for solid neon than for other solid rare gases.

In Table I our values of E_G and G for solid Ne are compared with those for the other solid rare gases. The binding energy of the exciton increases steadily from Xe to Ne. It can also be remarked that, whereas the energy gap of solid Xe, Kr, and Ar was much smaller than the ionization potential φ of the free atom, in the case of the Ne the two values are almost the same: $\varphi = 21.56$ eV[8] and $E_G = 21.42$ eV. Consequently, in the case of Ne the spectrum of the solid is very close to the spectrum of the free atom due to the small polarizability of Ne.

The blue shift of the strong peak E_1 with respect to the mean position of the resonance doublet is 0.72 eV, a value somewhat larger than the predicted one of 0.25 eV calculated following the Heitler-London scheme.[9]

It may be surprising that three terms of the Rydberg series should be detectable in the spectrum of unannealed deposits as, in solid Xe, the third term was never detected without annealing.[10] This may confirm that condensing Ne gives rise to well-ordered layers as was already suggested by the very sharp structures observed in the spectra of diatomic molecules trapped in a neon matrix.[11]

*Work partly supported by the European Research Office of the U. S. Army.

[1]G. Baldini, Phys. Rev. 128, 1562 (1962).
[2]G. Baldini, Jap. J. Appl. Phys., Suppl. 4, 613 (1965).
[3]H. Damany, J.-Y. Roncin, and N. Damany-Astoin, Appl. Opt. 5, 297 (1966).
[4]J.-Y. Roncin, N. Damany, and J. Romand, J. Mol. Spectrosc. 22, 154 (1967).
[5]D. N. Batchelder, D. L. Losee, and R. O. Simmons, Phys. Rev. 162, 767 (1967).
[6]A. Dalgarno and A. E. Kingston, Proc. Roy. Soc., Ser. A 259, 424 (1961).
[7]G. L. Pollack, Rev. Mod. Phys. 36, 748 (1964).
[8]J. A. R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy* (Wiley, New York, 1967), p. 131.
[9]S. Webber, S. A. Rice, and J. Jortner, J. Chem. Phys. 41, 2911 (1964).
[10]J.-Y. Roncin and K. Moorjani, Phys. Status Solidi, 23, K1 (1967).
[11]K. Moorjani, Phys. Lett. 23, 652 (1966); R. Haensel, G. Keitel, E. E. Koch, M. Skibowski, and P. Schreiber, Phys. Rev. Lett. 23, 1160 (1969).

Solid State Communications, Vol. 9, pp. 1049–1051, 1971. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

ABSORPTION SPECTRA OF CESIUM HALIDES AT 20 K FROM 12 TO 20 eV

Etienne Boursey and Jean-Yves Rongin

Laboratoire des Hautes Pressions, CNRS, 92 Bellevue, France

(*Received* 19 *March* 1971 *by M. Balkanski*)

The optical absorption down to 20 K of thin films of Cs-halides are reported in the energy range from 12 to 20 eV. The multiplet structure in the optical spectra of CsI at low temperature can be explained by the excitons associated with the *s*-like and *d*-like conduction band states at the Γ point. Spectra of CsBr and CsCl can be understood by analogy with CsI.

DURING the last ten years, optical properties of alkali halides have been extensively studied both theoretically and experimentally. A great number of data have been collected concerning their absorption and reflection spectra from the visible to the X-rays. However, in the energy range 12–25 eV very few results have been obtained in absorption at room temperature,[1–4] and none at very low temperature, because of the lack of transparent substrate in this region. Only recently have low temperature (80 K) spectra been recorded under rather difficult experimental conditions by Saito *et al.*[5,6] The substrate was a thin nitrocellulose film obviously difficult to cool down. The small difference between their spectra at room and liquid nitrogen temperatures, in contrast to the results of Teegarden *et al.*[7] in the Schumann region, has made it desirable to undertake a reinvestigation of Cs-halides spectra under better cooling conditions and also with a higher resolution.

The absorption measurements reported in this paper were made on thin films ($\simeq 100$ Å thick) of pure materials. The equipment is described in detail elsewhere and has permitted, in particular, to cool the substrate at a temperature low enough to condense neon.[8,9] We will only recall that the source is a triggered vacuum spark giving a continuum. The sample is prepared by vacuum evaporation, from a graphite furnace, of spectroscopically pure materials onto a cooled sapphire substrate previously coated with a vacuum deposited phosphor, i.e. terphenyl. The sublimation of terphenyl under a very good vacuum is prevented by depositing the alkali halides at room temperature under a vacuum of a few 10^{-7} torr before cooling the substrate, and then the vacuum is lowered down a few 10^{-8} torr on filling the cryostat with liquid N_2. Measurements have been carried out at room temperature, at 77 K (liquid N_2) and at 20 K (liquid H_2) with a resolution of 0.5 Å.

Figure 1 shows typical absorption spectra of Cs-halide films. For CsI, the bands D and D' sharpen as the temperature decreases and the band A gives rise to two bands labelled A and A'. The position and the separations of the bands are listed in Tables 1 and 2. Shifts of peak positions versus temperature are hardly observed due to large band widths at room temperature. The spectra of CsBr are quite similar to those of CsI, except for a small hump in the low energy wing of the peak A. However CsBr bands are broader than CsI bands. CsCl exhibits structures somewhat different. Even at room temperature two broad peaks A and A' are present near 13 eV, the structure at higher energies being less intense and diffuse. On cooling down to 20 K, an extra peak A_1' appears at 13.1 eV near A. The peak A' is sharpened but its position is not sensitive to temperature.

Table 1. Peak energy position, in eV, *for* Cs-*halides absorption spectra at low temperature.*

		A	*B*	*C*	*D*	*E*
CsI	300 K	13.05	13.90	14.30	14.70	16.00
	20 K	13.05 13.35	13.90	14.40	14.70 15.00	16.30
CsBr	300 K	13.25	14.00	14.40	14.80	16.65
	20 K	13.10 13.40	14.05	14.40	14.70 14.95	16.65
CsCl	300 K	12.85 13.50			14.55 15.05	
	20 K	12.95 13.50			14.55 15.05	

Table 2. Energy separations, in eV, *for* Cs-*halides absorption spectra at low temperature.*

	$A - D$	$A - A'$	$A' - D'$	$D - D'$
CsI	1.65	0.30	1.65	0.30
CsBr	1.60	0.30	1.60	0.30
CsCl	1.60	0.55	1.55	0.50

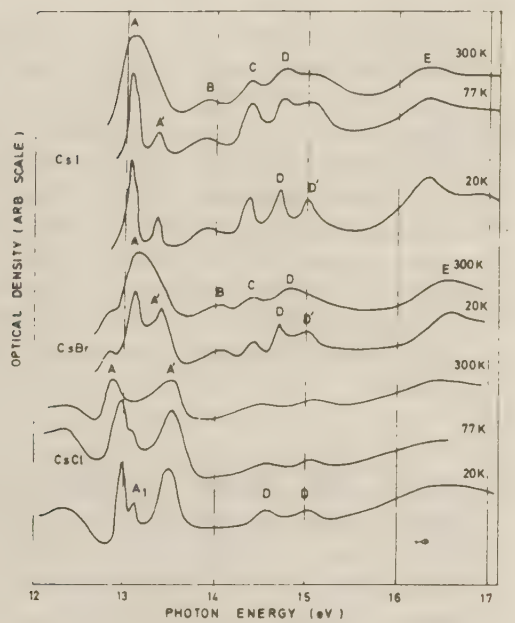


FIG. 1. Recording of absorption spectra of Cs-halides. The ordinates of each curve are properly shifted to avoid overlapping.

With the above features in mind we will try to interpret the optical spectra of Fig. 1. Energy band calculations have been performed for simple cubic alkali halides only in the case of CsI by Onodera[10] and by Rössler.[11] CsBr and CsCl have the same crystal structure, hence their band structure is expected to be very similar to that of CsI. In this spectral range the lower electronic state involved is the 5*p* state of the alkali ion. The spin-orbit interaction splits the 5*p* state into two levels, the separation between which is known to be 1.79 eV from the spectral term difference of the free ion Cs^+ 5*p*.[12] The conduction band is composed of many component bands. The bottom of the conduction band at $k = 0$ is a Γ_6^+ state (6*s* states of Cs^+ and I^-) below a Γ_8^+ state (5*d* states of Cs^+) according to Rössler and also to Onodera revised results. Consequently two groups of exciton lines, separated by an energy of the order of 1.79 eV, are expected in our energy range.

Following Saito *et al.*,[5] absorption bands of CsI at low temperature are assigned as follows. The band *A* to the $\Gamma_8^-(Cs^+ 5p) \rightarrow \Gamma_6^+$ exciton, the band *A'* to the $\Gamma_8^-(Cs^+ 5p) \rightarrow \Gamma_8^+$ exciton. Our measurements lead to an energy separation $\Gamma_8^+ - \Gamma_6^+$ of 0.30 eV in good agreement with the theoretical value of 0.31 eV obtained by Rössler using ionic potentials. The *D* and *D'* bands are ascribed to the $\Gamma_6^-(Cs^+ 5p) \rightarrow \Gamma_6^+$ exciton and $\Gamma_6^-(Cs^+ 5p) \rightarrow \Gamma_8^+$ exciton respectively. The energy separation between *D* and *D'* is also 0.30 eV, the separation between *A* and *D* and between *A'* and *D'* are both 1.65 eV not too far from the value 1.72 eV in the free ion.[12]

In CsBr and CsCl spectra the temperature dependence is more important for the peaks labelled *A* and *D* than for the peaks *A'* and *D'*. This is

in accordance with the assignment by Onodera of these two groups of bands to different conduction bands: A and D to a Γ_6^+ exciton, A' and D' to a Γ_8^+ exciton.

In support of the above assignments it has to be pointed out that the $A - D$ and $A' - D'$ separations depend only on Cs^+ and must remain nearly the same for the three halides whereas the $A - A'$ and $D - D'$ separations may vary as the halogen contributes to the energy of the Γ_6^+ level of the conduction band.

From Onodera's calculations[10] another M_0 type transition seems to be possible at the M point in the Brillouin zone at an energy intermediate between those of Γ_6^+ and Γ_8^+. No structure has been detected however between neither A and A' nor D and D' at low temperature in CsI and CsBr spectra. In CsCl, we may tentatively attribute the peak labelled A_1' to M_7^+ exciton if the above assignment of A and A' is consistent. The absence of such a structure in CsI and CsBr is perhaps due to the proximity in energy of M_7^+ and Γ_6^+, the transition towards M_7^+ being probably hidden under A or D band.

REFERENCES

1. METZGER P.H., *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1879 (1965).
2. SAITO H., SAITO S., ONAKA R. and IKEO B., *J. Phys. Soc. Japan*, **24**, 1095 (1968).
3. SAITO H., SAITO S. and ONAKA R., *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 126 (1969) and *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 699 (1969).
4. WATANABE M., NAKAMURA Y. and NAKAI Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **26**, 1014 (1969).
5. SAITO H. and ONAKA R., *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 1380 (1970).
6. SAITO H., WATANABE M., EJIRI A., SATO S., YAMASHITA H., SHIBAGUCHI T., NISHIDA H. and YAMAGUCHI S., *Solid State Commun.* **8**, 1861 (1970).
7. TEEGARDEN K. and BALDINI G., *Phys. Rev.*, **155**, 896 (1966).
8. BOURSEY E., RONCIN J.-Y. and DAMANY H., *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1279 (1970).
9. BOURSEY E., RONCIN J.-Y., DAMANY H. and DAMANY N., *Rev. scient. Instrum.* (to appear in April 1971).
10. ONODERA Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 469 (1968).
11. RÖSSLER U., *Phys. Status Solidi*, **34**, 207 (1969).
12. MOORE C.E., Atomic Energy Levels, Circular of the National Bureau of Standards, Vol. III, 129 (1952).

On a étudié l'absorption de films minces d'halogénures de Césium jusqu'à la température de l'hydrogène liquide, entre 12 et 20 eV. La structure du spectre d'absorption de CsI à basse température correspond à des excitons associés aux états de type s et d de la bande de conduction au point Γ. Les spectres de CsBr et CsCl sont interprétés par analogie avec CsI.

SCHUMANN–RUNGE BANDS OF O_2 TRAPPED IN SOLID MATRICES*

ETIENNE BOURSEY, JEAN-YVES RONCIN and NICOLE DAMANY
Laboratoire des Hautes Pressions 92, Bellevue, France

Received 21 April 1970

A comparison of the dimensions of the trapping site in solid Xe, Kr, Ar and Ne to that in solid N_2 leads to new assignments for the vibrational terms of the $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ transition of the oxygen molecule trapped in matrices. The anomalous shape previously found, in the argon matrix, for the potential energy curve of the excited state $B^3\Sigma_u^-$ is corrected. The Lennard–Jones intermolecular potential parameters are derived for this excited state.

The vacuum ultra-violet absorption spectrum of pure solid oxygen at low temperature was first studied by Romand and Granier-Mayence [1]. They found only a strong continuous absorption; there was no discrete vibrational structure corresponding to the Schumann–Runge bands ($B\ ^3\Sigma_u^- \leftarrow X\ ^3\Sigma_g^-$) of O_2 perhaps because the oxygen molecules associate in the dense phase forming a new molecule, O_4 for example [2].

Using the matrix isolation technique Bass and Broida [3] and Schnepp and Dressler [4] found the Schumann– Runge bands in the absorption spectrum of oxygen in solid solution with nitrogen and with argon. Unlike the case of other trapped diatomic molecules [5] the vibrational structure of this transition of O_2 was found to be considerably distorted in solid matrices because the energy potential curve of $B\ ^3\Sigma_u^-$ is exceptionally wide, extending to large r-values even at medium v'-values. The perturbation of the vibrational spacings was used to derive the deformation, in a matrix, of the potential energy curve characterizing the excited state $B\ ^3\Sigma_u^-$ [4]. However, the curve was anomalously shaped in the case of the argon matrix at high v'-values.

With the goal of obtaining additional information, especially for calculating the intermolecular parameters of the excited state, we considered the absorption spectra of O_2 trapped in Xe, Kr, Ar and Ne matrices. The experimental set-up has been already described [5]. We observed seven bands in Xe, eleven in Kr, ten in Ar and five in Ne. Although the Lennard–Jones diameter $\sigma = 3.43$ Å of O_2 [6] is very close to the site diameter $\rho_s = 3.51$ Å of solid Ne [7] the bands are diffuse in this matrix. This result indicates that the Lennard–Jones diameter of O_2 in the excited configuration $\ldots(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^3(1\pi_g)^3$ is appreciably larger than in the ground state. In the Xe matrix, though the site is larger, the bands are diffuse because the O_2–Xe distance lies in the strongly attractive part of the interaction potential. Even for Ar and Kr, in which matrices the bands are found to be comparatively narrow, they are still much broader than for NO, CO or N_2 in Ne. This is because experimentally a completely adequate trapping site cannot be found when the excited configuration dimension differs appreciably from that of the ground state.

In order to number the vibrational bands in the various matrices we assumed that Schnepp and Dressler [4] made a correct assignment in N_2 on the basis of isotopic analysis. However, they arbitrarily assigned similar shifts to the vibrational terms in Ar and in N_2 with respect to their position in the gas phase. In light of the various results now available, the hypothesis of an interaction of the same magnitude in Ar and N_2 seems to be doubtful [8–10]. A survey of the various shifts has led us to the assignments of table 1, in which the previous v'-numbering in Ar has been altered by one. In this way the shifts in Kr and in N_2 are similar as expected from the dimensions of the substitutional sites which are 4.37 Å in Kr and roughly 4.34 Å in N_2 [7]. The slight discrepancy between the shifts in N_2 and Kr as well as between other measurements and ours in Ar may arise from the fact that previous workers used the band head position whereas we give the position of the band centre

* Research partly sponsored by the European Research Office of the United States Army.

Table 1
Wave-numbers and shifts (cm^{-1}) of absorption bands of oxygen in solid matrices

	O_2 gas [12]	O_2 in Ne (1.5°K)		O_2 in Ar (4°K)		O_2 in N_2 (4°K)[4]		O_2 in Kr (14°K)		O_2 in Xe (14°K)	
v'	ν	ν	$\nu_s - \nu_g$	ν	$\nu_s - \nu_g$	ν	$\nu_s - \nu_g$	ν	$\nu_s - \nu_g$	ν	$\nu_s - \nu_g$
4	51 970			52 110	+ 140						
5	52 562			52 715	+ 153	52 268	- 294			51 975	- 587
6	53 123			53 275	+ 152	52 837	- 286	52 940	- 183	52 495	- 628
7	53 657			53 820	+ 163	53 376	- 281	53 445	- 212	53 050	- 607
8	54 159	54 546	+ 387	54 320	+ 161	53 891	- 268	53 965	- 194	53 620	- 539
9	54 624	55 066	+ 442	54 885	+ 261	54 416	- 208	54 495	- 129	53 995	- 629
10	55 053	55 469	+ 416	55 340	+ 287	54 879	- 174	54 915	- 127	54 437	- 616
11	55 442	55 872	+ 430	55 740	+ 298	55 316	- 126	55 370	- 72	54 915	- 527
12	55 785	56 259	+ 474	56 100	+ 315	55 720	- 65	55 770	- 15		
13	56 086			56 560	+ 474	56 092	+ 6	56 150	+ 64		
14	56 340					56 468	+ 128	56 465	+ 125		
15	56 551					56 757	+ 206	56 690	+ 139		

because the profiles seem more symmetrical on our spectra.

The method described by Oldenberg [11] was used by Schnepp and Dressler to construct the potential energy curve for the perturbed excited $B\,^3\Sigma_u^-$ state of the oxygen molecule in argon and nitrogen matrices. Since the vibrational spacings decrease less rapidly in the matrix than in the gas from above approximately $v' = 7$, the potential energy curve was found to be narrower. If the curve was adequate for O_2 in N_2 it was however incorrectly shaped in Ar at high v'-values. Using our assignments we have computed the values of r_{max} which satisfy the equation

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} [E - V(r)]^{1/2}\, dr = 4.5605(v'+1/2)\,,$$

with E and V in cm^{-1} and r in Å. $V(r)$ is the potential energy function in the gas phase and, for a given v'-value, E is the corresponding energy value in the matrix; r is the distance

Table 2
Energy levels, above the minimum of the energy potential curve for the $B^3\Sigma_u^-$ state of O_2 perturbed by solid argon, solid krypton and solid xenon

	O_2 gas [12]			O_2 in Ar		O_2 in Kr	
v'	$V(cm^{-1})$	r_{min}(Å)	r_{max}(Å)	$E(cm^{-1})$	r_{max}(Å)	$E(cm^{-1})$	r_{max}(Å)
4	2960	1.420	1.914	2972			
5	3553	1.405	1.962	3541			
6	4114	1.395	2.009	4199	2.00	4114	2.009
7	4648	1.380	2.057	4681	2.05	4620	2.06
8	5149	1.373	2.112	5214	2.10	5140	2.11
9	5614	1.365	2.170	5708	2.13	5670	2.16
10	6043	1.356	2.232	6163	2.17	6090	2.21
11	6431	1.347	2.299	6585	2.21	6545	2.28
12	6777	1.344	2.379	6988	2.27	6945	2.35
13	7077	1.340	2.470	7394	2.35	7325	2.40
14	7332	1.336	2.576			7640	2.47
15	7542	1.335	2.696			7865	2.54

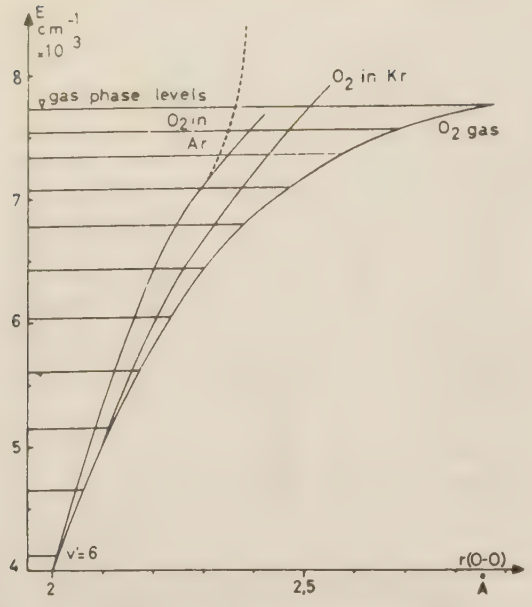


Fig. 1. Deatil near the dissociation limit of the potential energy curve of O_2 ($B^3\Sigma_u^-$) perturbed in matrices of Kr and Ar. Dashed curve from ref. [4].

between the two oxygen atoms. Our smoothed [4] values of E are given in table 2 along with the gas phase values of r_{min}, r_{max} and $V(r)$ [12]. The resulting curves are plotted in fig. 1. It is apparent that the anomaly in Ar is removed. For Kr and for N_2 the curves are very close to each other and the deformation is smaller than in Ar, which is consistent with a large site dimension. For Xe we have not drawn the curve because there is practically no deformation in this still larger site. In the case of Ne the bands are too diffuse and the positions not sufficiently accurate for this calculation to be significant. In this respect it must be kept in mind that the perturbation of the vibrational structure is quite different from the perturbation of the electronic structure. As a matter of fact the vibrational spacing deviate more and more from the gas phase values when the site becomes smaller whereas for the electronic transition itself there is a minimum of the perturbation when the molecule fits the matrix site well in both its excited and ground states.

Recently a fit of experimental shifts to a Lennard—Jones intermolecular potential

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] ,$$

where r is the intermolecular distance, made possible the derivation of tentative values of the potential parameters for some electronic excited states of atoms and molecules [13]. The same calculation has been performed here for the $B^3\Sigma_u^-$ state of O_2. We find the fit less consistent than in [13] in the various matrices. The resulting values of σ and ϵ are indicated in table 3 along with the known values concerning the ground state. The relatively large increase of σ during the transition was to be expected from the observed shifts which are more towards the blue than for other diatomic molecules.

Table 3
Lennard—Jones parameters for the ground state $X^3\Sigma_g^-$ [12] and the excited state of O_2

	σ(Å)	ϵ/k(°K)
$X^3\Sigma_g^-$	3.43	113
$B^3\Sigma_u^-$	4.05	186

REFERENCES

[1] J. Romand and J. Granier-Mayence, J. Phys. Radium 15 (1954) 62.
[2] E. Marechal, S. Bratož and R. Daudel, Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 266B (1968) 984.
[3] A. M. Bass and H. P. Broida, J. Mol. Spectry. 12 (1964) 221.
[4] O. Schnepp and K. Dressler, J. Chem. Phys. 42 (1965) 2482.
[5] J. -Y. Rocin, N. Damany and J. Romand, J. Mol. Spectry. 22 (1967) 154.
[6] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids (Wiley, New York, 1964) p. 1112.
[7] J. -Y. Roncin, J. Mol. Spectry. 26 (1968) 105.
[8] L. Brewer, B. Meyer and G. D. Brabson, J. Chem. Phys. 43 (1965) 3973.
[9] L. F. Phillips, J. J. Smith and B. Meyer, J. Mol. Spectry. 29 (1969) 230.
[10] B. Katz, M. Brith, B. Sharf and J. Jortner, to be published.
[11] O. Oldenberg, Z. Physik 56 (1929) 563.
[12] J. T. Vanderslice, E. A. Mason, W. G. Maisch and E. R. Lippincott, J. Chem. Phys. 33 (1960) 614.
[13] J. -Y. Roncin, Chem. Phys. Letters 3 (1969) 408.

Experimental Deperturbation of the $b\,^1\Pi_u \leftarrow X\,^1\Sigma_g^+$ Transition of N_2 in the Solid State, Pure and Trapped in Ne and CF_4 Matrices at Low Temperature*

Etienne Boursey and Jean-Yves Roncin
Laboratoire des Hautes Pressions, 92 Bellevue, France
(Received 7 December 1970)

The progression observed below 1000 Å in spectra of solid N_2, pure and trapped in Ne and CF_4 matrices at 4.2 K, is ascribed to the valence transition $b\,^1\Pi_u \leftarrow X\,^1\Sigma_g^+$ of N_2. As previously observed in the similar case of NO, the regularity in intensity distribution and in vibrational spacings indicates the absence of the Rydberg transition $c\,^1\Pi_u \leftarrow X\,^1\Sigma_g^+$ responsible for strong perturbations in the free-molecule spectrum.

Optical absorption studies of condensed gases are usually limited by the transmission cutoff of the LiF substrate[1] (1050 Å). However, Baldini, using an unconventional technique, extended the investigations on solid rare gases at 20 K down to 900 Å. The hydrogen spectrum which he used as a source was too weak below this wavelength.[2] In order to overcome this limitation we have built a new apparatus for absorption studies at 1.5 K and down to 500 Å, with a triggered vacuum spark as a source of continuum.[3,4]

As an extension of the study of homogeneous interactions of Rydberg states with valence states, as previously observed for NO trapped in rare-gas matrices by Roncin, Damany, and Romand,[1] we have investigated the absorption spectrum of N_2 below 1050 Å in both the pure solid and in Ne and CF_4 matrices. In this region of the free-molecule spectrum, the valence states $b\,^1\Pi_u$ and $b'\,^1\Sigma_u^+$ interact strongly with the nearby Rydberg states $c\,^1\Pi_u$ and $c'\,^1\Sigma_u^+$. These interactions give rise to strong irregularities in intensity and also in vibrational spacing corresponding to the crossing of energy-potential curves of valence states and Rydberg states of the same symmetry.[5,6] Although the free-molecule spectrum has long been known,[7-9] only recently has a consistent classification of the bands been proposed.[5,6,10]

Records of solid-N_2 absorption spectra are shown in Fig. 1 (below 900 Å no clear structure has been detected). They correspond to an estimated thickness of less than 1000 Å in matrices, the dilution being about 1%. Unlike the sharp bands observed[1,3] above 1000 Å (full width at half-maximum about 100 cm^{-1} in the pure solid and about 80 cm^{-1} in a Ne matrix for the $w\,^1\Delta_u \leftarrow X\,^1\Sigma_g^+$ transition), the bands reported here are somewhat diffuse in the pure solid and slightly sharpened on isolating N_2 in Ne or CF_4 matrices (full width at half-maximum $\cong$300 cm^{-1}).

Incidentally we have obtained for the first time the absorption spectrum of solid CF_4. The onset of absorption of a 1000-Å thick deposit is at about 930 Å (13.3 eV), in agreement with the high value of the first ionization potential ($\cong$15.5 eV).[11-13]

In the free-molecule spectrum the bands aris-

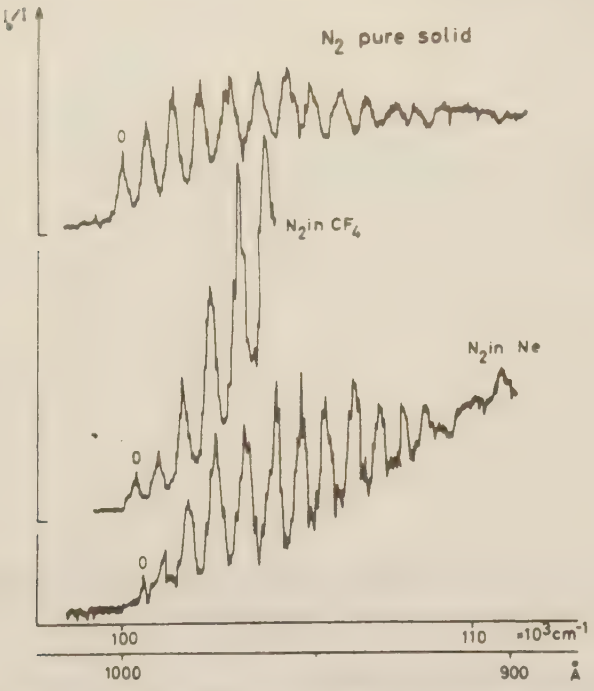


FIG. 1. Absorption spectra of pure solid N_2 and of N_2 trapped in Ne and CF_4 matrices at 4 K.

ing from the $b'^1\Sigma_u^+ - X\,^1\Sigma_g^+$ transitions are much less intense than those coming from the $b\,^1\Pi_u - X\,^1\Sigma_g^+$ transition so that their contribution to the width of the bands observed in the solid seems to be negligible. We therefore assigned all of them to the prevailing $b\,^1\Pi_u - X\,^1\Sigma_g^+$ transition. Two remarkable features can be observed in the spectra of solid N_2: (i) The intensity distribution is regular within the progression, and (ii) although the bands are somewhat broad, the inaccuracy of ± 40 cm^{-1} in their measurement is well below the irregularities arising from perturbations in the gas phase. It can be consequently asserted that in the pure solid as well as in matrices the vibrational spacings become regular and fit the calculated deperturbed values well.[14] From these observations we conclude the Rydberg transition $c - X$ is absent. As previously discussed in the similar case of NO trapped in matrices,[15] the disappearance of the Rydberg transition is attributable to the strong interaction of the large Rydberg orbital with the environment. In Table I are summarized our assignments with respect to the gas-phase val-

Table I. Wave number ν and vibrational spacing ΔG of solid N_2 pure and trapped in Ne and CF_4 matrices compared with the gas-phase values and with the deperturbed values. (ν and ΔG in cm^{-1}.)

	N_2 gas [a]		deperturbed [b]		N_2 solid [c]		N_2 in Ne [c]		N_2 in CF_4 [c]	
v'	ν	ΔG	ν	ΔG	ν	ΔG	ν	ΔG	ν	ΔG
0	100816.9		100817		100120		100796		100573	
		634.8		637		565		623		621
1	101451.7		101454		100685		101420		101194	
		700.0		717		735		631		679
2	102151.7		102171		101420		102051		101873	
		711.9		749		715		724		733
3	102863.6		102920		102135		102775		102606	
		685.2		768		788		841		807
4	103548.8		103688		102923		103616		103413	
		1151.4		784		855		790		732
5	104700.2		104472		103778		104406		104145	
		646.2		795		814		802		787
6	105346.4		105267		104592		105208		104932	
		764.2		793		760		768		715
7	106110.6		106064		105352		105976		105647	
		822.7		787		780		805		705
8	106933.3		106851		106132		106781		106352	
		710.2		769		786		700		
9	107643.5		107620		106918		107481			
		728.9		750		763		744		
10	108372.4		108370		107681		108225			
		747.6		736		749		740		
11	109120.0		109106		108430		108965			
		711.1								
12	109831.1									

[a] Ref. 10. [b] Ref. 14. [c] This work.

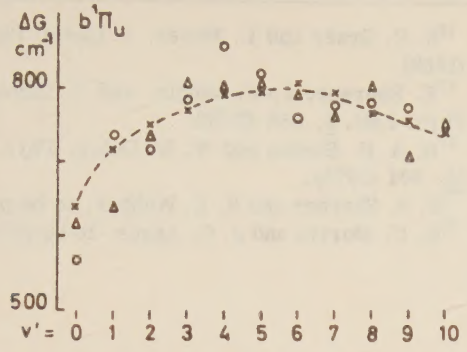


FIG. 2. Comparison between the vibrational spacings $\Delta G(v')$ deduced from our measurements and the calculated deperturbed values. Crosses: deperturbed (Ref. 10). Circles: pure solid N_2 (this work). Triangles: N_2 in Ne (this work).

ues[10] along with the deperturbed values.[14] As the site dimension ρ_s of the matrix increases from Ne ($\rho_s = 3.51$ Å[15]) to CF_4 ($\rho_s \cong 4.60$ Å[16]), the absorption spectrum is shifted more to the red. The magnitude and the direction of the shifts are in agreement with previous discussions.[15,17] In Fig. 2 the vibrational spacings ΔG are plotted versus the vibrational quantum number v' using the data of Table I. Figure 3 shows a comparison between the relative intensities in the solid, the gas-phase values,[9] and the calculated deperturbed values.[14]

Our results are not in so good agreement with the recent reflection measurements of Buxton and Duley on pure solid N_2.[18] The intensity distribution of the bands is similar, but in their spectrum they still observe some irregularities in the vibrational spacings. We have detected one more term on the long-wavelength side which we assigned to the transition towards $v' = 0$ of the $b\,^1\Pi_u$ state. This would lead to a shift, between our absorption data and their reflection measurements, of 500 cm^{-1} which seems to be large compared with the similar case of CO.[19]

By increasing the thickness of the deposit up to 10 000 Å the bands merge into the absorption background which anomalously decreases towards shorter wavelengths. This anomalous shape could be tentatively ascribed to a luminescence of solid N_2, as recently discussed in a similar case by Morris and Angus.[20] This luminescence light, of much longer wavelength, is detected by the photomultiplier and contributes to lowering the ratio I_0/I in the region below 1000 Å where N_2 absorbs strongly.

The authors are grateful to Professor K. Dressler (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich) for kindly communicating, before publication, his latest results on the deperturbation analysis of N_2 gas and, also, for helpful discussions. The authors are also grateful to Dr. H. Lefebvre-Brion (Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, Paris) for suggesting this experiment.

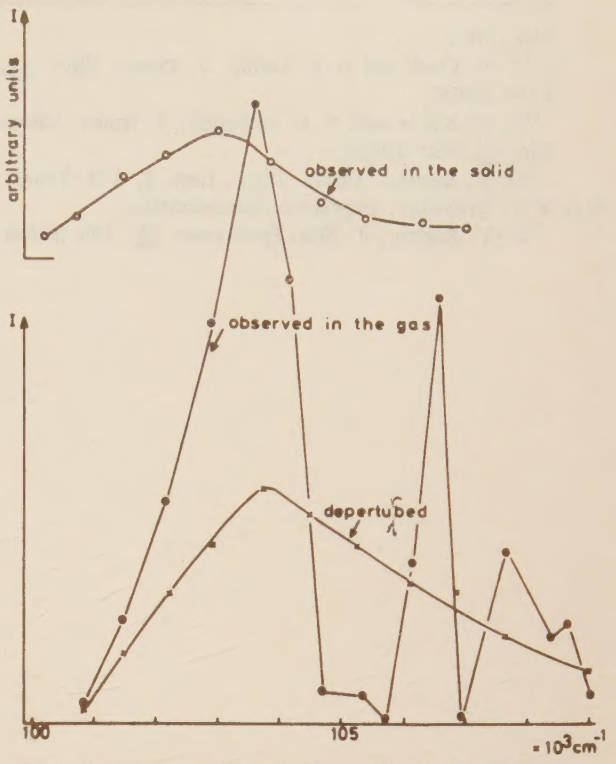


FIG. 3. Intensity distributions illustrating the deperturbation of the electronic state in pure solid N_2 with respect to the free molecule (Ref. 14).

*This research has been partly supported by the European Office of the U. S. Army under Contract No. DAJA 3770-C-0863.

[1]J.-Y. Roncin, N. Damany, and J. Romand, J. Mol. Spectrosc. 22, 154 (1967).

[2]G. Baldini, Phys. Rev. 128, 1562 (1962).

[3]E. Boursey, J.-Y. Roncin, H. Damany, and N. Damany, to be published.

[4]E. Boursey, J.-Y. Roncin, and H. Damany, Phys. Rev. Lett. 25, 1279 (1970).

[5]K. Dressler, Can. J. Phys. 47, 547 (1969).

[6]H. Lefebvre-Brion, Can. J. Phys. 47, 541 (1969).

[7]R. E. Worley, Phys. Rev. 64, 207 (1943), and 89, 863 (1953).

[8]R. E. Huffman, Y. Tanaka, and J. C. Larrabee, J. Chem. Phys. 39, 910 (1963).

[9]J. Geiger and B. Schröder, J. Chem. Phys. 50, 7 (1969).

[10]P. K. Carroll and C. P. Collins, Can. J. Phys. 47,

563 (1969).
[11]G. R. Cook and B. K. Ching, J. Chem. Phys. 43, 1794 (1965).
[12]R. W. Kiser and D. L. Hobrock, J. Amer. Chem. Soc. 87, 922 (1965).
[13]D. W. Davies, Chem. Phys. Lett. 2, 173 (1968).
[14]K. Dressler, private communication.
[15]J.-Y. Roncin, J. Mol. Spectrosc. 26, 105 (1968).
[16]S. C. Greer and L. Meyer, J. Chem. Phys. 51, 4583 (1969).
[17]E. Boursey, J.-Y. Roncin, and N. Damany, Chem. Phys. Lett. 5, 584 (1970).
[18]R. A. H. Buxton and W. W. Duley, Phys. Rev. Lett. 25, 801 (1970).
[19]S. R. Sharber and S. E. Webber, to be published.
[20]G. C. Morris and J. G. Angus, to be published.